

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-15000

(43)公開日 平成11年(1999)1月22日

(51)Int.Cl.<sup>b</sup>  
G 0 2 F 1/1337  
B 2 9 D 11/00  
// C 0 8 G 75/02  
C 0 9 K 19/54

識別記号  
5 2 0

F I  
G 0 2 F 1/1337  
B 2 9 D 11/00  
C 0 8 G 75/02  
C 0 9 K 19/54

5 2 0  
Z

審査請求 未請求 請求項の数16 O.L. (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平9-170370

(22)出願日 平成9年(1997)6月26日

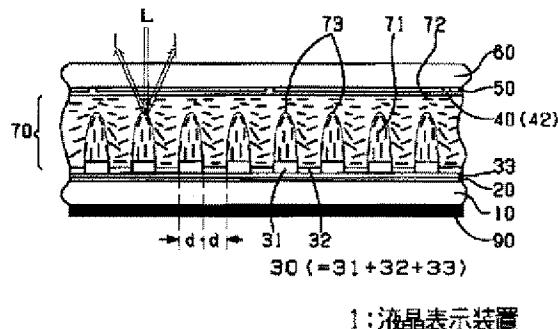
(71)出願人 000002369  
セイコーエプソン株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
(72)発明者 福島 均  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内  
(72)発明者 久保田 兼充  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内  
(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

(54)【発明の名称】 液晶表示装置およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 駆動電圧が比較的低く、光散乱性、光透過性およびコントラスト比が従来の反射型液晶表示装置より高い液晶表示装置を提供する。

【解決手段】 一対の基板(10, 60)の間に液晶層(70)が挟持されて構成される液晶表示装置(1)において、基板のうち少なくとも一方の基板(10)の液晶層側の面には、直鎖構造の硫黄化合物分子により形成された単分子膜を含む垂直配向膜(31)と、異なる直鎖構造の硫黄化合物分子またはシステインの弗素誘導体等により形成される水平配向膜(32)とを備える。従来と異なる配向制御膜を提供できる。



1: 液晶表示装置

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の基板の間に液晶層が挟持されて構成される液晶表示装置において、前記基板のうち少なくとも一方の基板の前記液晶層側の面には、直鎖構造の硫黄化合物分子により形成された単分子膜を含む垂直配向膜を備えたことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項2】 一対の基板の間に液晶層が挟持されて構成される液晶表示装置において、前記基板のうち少なくとも一方の基板の前記液晶層側の面には、直鎖構造の異なる複数種類の硫黄化合物または非直鎖構造の硫黄化合物のいずれかにより形成された分子膜を含む水平配向膜を備えたことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項3】 一対の基板の間に液晶層が挟持されて構成される液晶表示装置において、前記基板のうち少なくとも一方の基板の前記液晶層側の面には、直鎖構造の硫黄化合物分子により形成された単分子膜を含む垂直配向膜と、直鎖構造の異なる複数種類の硫黄化合物または非直鎖構造の硫黄化合物のいずれかにより形成された分子膜を含む水平配向膜と、を備え、前記垂直配向膜と前記水平配向膜とが複数配置されたことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項4】 前記基板のうち他方の基板の前記液晶側の面には、当該面に接する液晶分子の分子長軸を垂直に配向させる垂直配向膜を備えた請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

【請求項5】 前記基板のうち他方の基板の前記液晶側の面には、当該面に接する液晶分子の分子長軸を水平に配向させる水平配向膜を備えた請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

【請求項6】 前記液晶層には、少なくともネマチック液晶材料を用いる請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

【請求項7】 前記液晶層には、少なくともネマチック液晶材料に高分子樹脂材料を加えた混合材料を用いる請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

【請求項8】 前記垂直配向膜を形成する硫黄化合物分子は、直鎖構造の硫黄化合物である請求項1または請求項3のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

【請求項9】 前記水平配向膜を形成する硫黄化合物分子は、直鎖構造の異なる複数種類の硫黄化合物または非直鎖構造の硫黄化合物である請求項2または請求項3のいずれか一項に記載の液晶表示装置。

【請求項10】 前記硫黄化合物分子は、アルカンチオールまたはその誘導体である請求項8に記載の液晶表示装置。

【請求項11】 前記硫黄化合物分子は、直鎖構造の異

なる複数種類のアルカンチオール、その弗素誘導体またはシステインの弗素誘導体である請求項9に記載の液晶表示装置。

【請求項12】 一対の基板の間に液晶層が挟持されて構成される液晶表示装置の製造方法において、前記基板のうち少なくとも一方の基板の前記液晶層側の面に、金属層を形成する工程と、前記金属層が形成された基板を、直鎖構造の硫黄化合物を溶解した溶液に浸漬し、垂直配向膜を形成する工程と、

前記垂直配向膜が形成された基板と所定の配向性処理が施された他方の基板との間に、液晶材料を封入する工程と、を備えた液晶表示装置の製造方法。

【請求項13】 一対の基板の間に液晶層が挟持されて構成される液晶表示装置の製造方法において、前記基板のうち少なくとも一方の基板の前記液晶層側の面に、金属層を形成する工程と、前記金属層が形成された基板を、直鎖構造の異なる複数種類の硫黄化合物または非直鎖構造の硫黄化合物のいずれかを溶解した溶液に浸漬し、水平配向膜を形成する工程と、

前記水平配向膜が形成された基板と所定の配向性処理が施された他方の基板との間に、液晶材料を封入する工程と、を備えた液晶表示装置の製造方法。

【請求項14】 一対の基板の間に液晶層が挟持されて構成される液晶表示装置の製造方法において、前記基板のうち少なくとも一方の基板の前記液晶層側の面に、金属層を形成する工程と、前記金属層が形成された基板を、直鎖構造の硫黄化合物を溶解した溶液に浸漬し、垂直配向膜を形成する工程と、

前記垂直配向膜が形成された基板のうち、垂直配向膜として残すべき領域をマスクし、マスクされた基板に光線を照射する工程と、

前記マスクがされず前記光線により酸化させられた領域の硫黄化合物を洗浄して除去する工程と、前記硫黄化合物が除去された基板を、直鎖構造の異なる複数種類の硫黄化合物または非直鎖構造の硫黄化合物のいずれかを溶解した溶液に浸漬し、前記硫黄化合物が除去された領域に水平配向膜を形成する工程と、

前記垂直および水平配向膜が形成された基板と所定の配向性処理が施された他方の基板との間に、液晶材料を封入する工程と、を備えた液晶表示装置の製造方法。

【請求項15】 一対の基板の間に液晶層が挟持されて構成される液晶表示装置に於いて、前記基板のうち少なくとも一方の基板の前記液晶層側の面には、部分的に複数配置された金属層と、該金属層上に形成された直鎖構造の硫黄化合物分子からなる単分子膜を含む垂直配向膜とを備えたことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項1-6】 一対の基板の間に液晶層が挟持されて構成される液晶表示装置の製造方法に於いて、前記基板のうち少なくとも一方の基板の前記液晶層側の面上、金属層を形成する工程と、前記金属層上にフォトレジスト材をコーティングして乾燥させる工程と、前記金属層が形成された基板上で、金属層として残すべき領域を選択するマスクを前記フォトレジスト材の上部に配置して更に上部より光線を照射する工程と、前記マスクで選択された以外の領域のフォトレジストを現像、除去する工程と、前記現像、除去された領域の前記金属層をエッチング、除去する工程と、前記選択的に金属層が形成された基板を、直鎖構造の硫黄化合物が溶解された溶液に浸漬し選択的に垂直配向膜を形成する工程と、前記選択的に垂直配向膜が形成された基板と、所定の配向処理が施された他方の基板との間に、少なくとも液晶材料を封入する工程と、を備えた液晶表示装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は液晶表示装置に係り、特に、液晶分子を良好に配向させることができる配向膜を備えた液晶表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 反射型液晶表示装置は、微小電力で動作させることができるために、ウォッチ、卓上計算機、携帯用機器等の表示デバイスとして用いられる。

【0003】 従来の明るい画像を表示する反射型液晶表示装置として、特公平3-52843号公報や、特開昭63-271233号公報に記載されている装置があった。これら液晶表示装置は、高分子分散型（P D L C型）液晶表示装置とも呼ばれ、液晶層として、高分子樹脂をネマチック液晶に混合した液晶材料を二枚の基板間に封入して構成される。ネマチック液晶材が有する複屈折性に起因する二つの屈折率のうち一方の屈折率と、高分子樹脂の屈折率とを一致させて構成される。

【0004】 電圧印加時の液晶材の屈折率と高分子樹脂の屈折率とを略同一にした場合、液晶表示装置の基板間に電圧が印加されない状態では、液晶材と高分子樹脂材との界面で入射光の屈折や反射が生じ結果として入射光は散乱される。よって、外部からは白濁（白色）して観察される。

【0005】 一方、液晶表示装置の基板間に電圧を印加した状態では、液晶材の屈折率と高分子樹脂材との屈折率が略同一となるため入射光の屈折や反射が起こらず、入射光は透過し、光吸収層で吸収されてしまう。よって、外部からは黒色に観察される。

【0006】 しかし、上記従来の液晶表示装置は、以下

に述べるような幾つかの不都合があった。

## 【0007】 (1) 駆動電圧が高い点

従来の液晶表示装置では、誘電率が1.0～1.5と比較的高い液晶材と誘電率が約3と比較的低い高分子樹脂材との間で、印加電圧が分圧される。電圧は、誘電率が低い方により多く分圧されるので、液晶材には相対的に低い電圧しか印加されない。画像表示には、電圧印加により液晶分子の分子長軸を基板の垂直方向や水平方向に切り替える制御が必要とされる。このため、液晶分子の切り替えを制御するのに十分な電圧を与えようとすれば、液晶表示装置全体で約10ボルト以上という高い駆動電圧が必要とされる。ツイストネマチック型の液晶表示装置の駆動電圧が3ボルト程度であることと比較すれば、従来の液晶表示装置が如何に多くの消費電力を要するかが判る。

## 【0008】 (2) 後方散乱度が低い点

後方散乱度とは、入射光が光散乱状態の液晶層で光散乱を受け、観察者側に戻ってくる散乱光の割合をいう。この値が高い程明るい表示となる。

【0009】 従来の液晶表示装置では、この後方散乱度は高くても約20%程度であった。新聞紙の白地部分の後方散乱度が約70%であることを比較すれば、従来の液晶表示装置が如何に暗いかが判る。後方散乱度を高めるには、液晶層の厚みを増やしたり、高分子樹脂の濃度を高めればよいが、これらの措置を探ると駆動電圧がさらに高くなってしまう。満足しうる後方散乱度を得ようとすれば、約30ボルト以上の駆動電圧が必要となってしまい、ますます消費電力が増大することになる。

【0010】 したがって、液晶材と樹脂材との混合構造以外の構造で反射型液晶表示装置を構成できれば、又は、上記高分子樹脂の濃度や液晶層の厚みを増やす事無く後方散乱度を高める事ができれば、上記不都合を解消できる。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は上記不都合に鑑み、従来とは異なる配向制御膜を備えることにより反射型液晶表示装置を実現するものである。

【0012】 すなわち、本発明の第1の課題は、従来の高分子分散型液晶表示装置のように液晶材と高分子樹脂材との混合構造を用いずに、駆動電圧が比較的低い反射型液晶表示装置を提供することである。

【0013】 また、本発明の第2の課題は、上記混合構造による光の減衰がなく、光散乱性、光透過性およびコントラスト比を従来より向上させた反射型液晶表示装置を提供することである。

【0014】 また、本発明の第3の課題は、前記混合構造に於いて、液晶層の厚みや高分子樹脂材料の濃度を増やしたりする事無く、すなわち、駆動電圧を上げること無く後方散乱度を高め、従来より明るい反射型液晶表示装置を提供することである。また、本発明の第4の課題

は、従来の配向膜より磨耗に強く、容易かつ安価に製造することのできる配向制御膜を備えた液晶表示装置およびその製造方法を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明によれば、一对の基板の間に液晶層が挟持されて構成される液晶表示装置において、基板のうち少なくとも一方の基板の液晶層側の面には、直鎖構造の硫黄化合物分子により形成された单分子膜を含む垂直配向膜を備えたことを特徴とする液晶表示装置である。

【0016】請求項2に記載の発明によれば、一对の基板の間に液晶層が挟持されて構成される液晶表示装置において、基板のうち少なくとも一方の基板の液晶層側の面には、直鎖構造の異なる複数種類の硫黄化合物または非直鎖構造の硫黄化合物のいずれかにより形成された分子膜を含む水平配向膜を備えたことを特徴とする液晶表示装置である。

【0017】請求項3に記載の発明によれば、一对の基板の間に液晶層が挟持されて構成される液晶表示装置において、基板のうち少なくとも一方の基板の液晶層側の面には、直鎖構造の硫黄化合物分子により形成された单分子膜を含む垂直配向膜と、直鎖構造の異なる複数種類の硫黄化合物または非直鎖構造の硫黄化合物のいずれかにより形成された分子膜を含む水平配向膜と、を備え、垂直配向膜と水平配向膜とが複数配置されたことを特徴とする液晶表示装置である。

【0018】請求項4に記載の発明によれば、基板のうち他方の基板の液晶側の面には、当該面に接する液晶分子の分子長軸を垂直に配向させる垂直配向膜を備えた請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の液晶表示装置である。

【0019】請求項5に記載の発明によれば、基板のうち他方の基板の液晶側の面には、当該面に接する液晶分子の分子長軸を水平に配向させる水平配向膜を備えた請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の液晶表示装置である。

【0020】請求項6に記載の発明によれば、前記液晶層には、少なくともネマチック液晶材料を用いる請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の液晶表示装置である。

【0021】請求項7に記載の発明によれば、前記液晶層には、少なくともネマチック液晶材料に高分子樹脂材料を加えた混合材料を用いる請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の液晶表示装置である。

【0022】請求項8に記載の発明によれば、垂直配向膜を形成する硫黄化合物分子は、直鎖構造の硫黄化合物である請求項1または請求項3のいずれか一項に記載の液晶表示装置である。

【0023】請求項9に記載の発明によれば、水平配向膜を形成する硫黄化合物分子は、直鎖構造の異なる複数

種類の硫黄化合物または非直鎖構造の硫黄化合物である請求項2または請求項3のいずれか一項に記載の液晶表示装置である。

【0024】請求項10に記載の発明によれば、硫黄化合物分子は、アルカンチオールまたはその誘導体である請求項8に記載の液晶表示装置である。

【0025】請求項11に記載の発明によれば、硫黄化合物分子は、直鎖構造の異なる複数種類のアルカンチオール、その弗素誘導体またはシスティンの弗素誘導体である請求項9に記載の液晶表示装置である。

【0026】請求項12に記載の発明によれば、一对の基板の間に液晶層が挟持されて構成される液晶表示装置の製造方法において、基板のうち少なくとも一方の基板の液晶層側の面に、金属層を形成する工程と、金属層が形成された基板を、直鎖構造の硫黄化合物を溶解した溶液に浸漬し、垂直配向膜を形成する工程と、垂直配向膜が形成された基板と所定の配向性処理が施された他方の基板との間に、液晶材料を封入する工程と、を備えた液晶表示装置の製造方法である。

20 【0027】請求項13に記載の発明によれば、一对の基板の間に液晶層が挟持されて構成される液晶表示装置の製造方法において、基板のうち少なくとも一方の基板の液晶層側の面に、金属層を形成する工程と、金属層が形成された基板を、直鎖構造の異なる複数種類の硫黄化合物または非直鎖構造の硫黄化合物のいずれかを溶解した溶液に浸漬し、水平配向膜を形成する工程と、水平配向膜が形成された基板と所定の配向性処理が施された他方の基板との間に、液晶材料を封入する工程と、を備えた液晶表示装置の製造方法である。

30 【0028】請求項14に記載の発明によれば、一对の基板の間に液晶層が挟持されて構成される液晶表示装置の製造方法において、前記基板のうち少なくとも一方の基板の前記液晶層側の面に、金属層を形成する工程と、前記金属層が形成された基板を、直鎖構造の硫黄化合物を溶解した溶液に浸漬し、垂直配向膜を形成する工程と、前記垂直配向膜が形成された基板のうち、垂直配向膜として残すべき領域をマスクし、マスクされた基板に光線を照射する工程と、前記マスクがされず前記光線により酸化させられた領域の硫黄化合物を洗浄して除去する工程と、前記硫黄化合物が除去された基板を、直鎖構造の異なる複数種類の硫黄化合物または非直鎖構造の硫黄化合物のいずれかを溶解した溶液に浸漬し、前記硫黄化合物が除去された領域に水平配向膜を形成する工程

40 と、前記垂直および水平配向膜が形成された基板と所定の配向性処理が施された他方の基板との間に、液晶材料を封入する工程と、を備えた液晶表示装置の製造方法である。

【0029】請求項15に記載の発明によれば、一对の基板の間に液晶層が挟持されて構成される液晶表示装置に於いて、前記基板のうち少なくとも一方の基板の前記

液晶層側の面には、部分的に複数配置された金属層と、該金属層上に形成された直鎖構造の硫黄化合物分子からなる単分子膜を含む垂直配向膜とを備えたことを特徴とする液晶表示装置である。請求項16に記載の発明によれば、一对の基板の間に液晶層が挟持されて構成される液晶表示装置の製造方法に於いて、前記基板のうち少なくとも一方の基板の前記液晶層側の面に、金属層を形成する工程と、前記金属層上にフォトレジスト材をコーティングして乾燥させる工程と、前記金属層が形成された基板上で、金属層として残すべき領域を選択するマスクを前記フォトレジスト材の上部に配置して更に上部より光線を照射する工程と、前記マスクで選択された以外の領域のフォトレジストを現像、除去する工程と、前記現像、除去された領域の前記金属層をエッチング、除去する工程と、前記選択的に金属層が形成された基板を、直鎖構造の硫黄化合物が溶解された溶液に浸漬し選択的に垂直配向膜を形成する工程と、前記選択的に垂直配向膜が形成された基板と、所定の配向処理が施された他方の基板との間に、少なくとも液晶材料を封入する工程と、を備えた液晶表示装置の製造方法である。

## 【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための最も良の形態を、図面を参照して説明する。

【0031】<実施形態1>図1に、実施形態1の液晶表示装置の構造を説明する一部断面図を示す。同図に示すように、本実施形態1の液晶表示装置1は、基板10および基板60の間に、液晶層70を備えて構成されている。

【0032】基板10は、光吸収層90、透明電極膜20および配向制御膜30を備えている。基板60は、配向制御膜40(水平配向膜42)および透明電極膜50を備えている。

【0033】基板10および基板60は、ガラス、プラスチック等適当な機械的強度と物理的・化学的安定性を備え、光透過性を有する材料で構成されている。その厚みは、ある程度の機械的強度を維持しうる厚さであって、入射光を余り減少させない程度の厚さに成形されて構成されている。

【0034】光吸収層90は、カーボン等光透過性がなく光を吸収する材料で構成されている。

【0035】透明電極膜20および50は、酸化インジウム、酸化錫またはそれらの混合物等導電性を有するものであって、光透過性を有する材料で構成されている。透明電極膜20は共通電極であるため、当該液晶表示装置の画素総てに電気的に共通に接続されるパターンとして構成されている。一方、透明電極膜50は、画素ごとにあるいはピクセルごとに分離したパターンとして構成されている。例えば、図2に示すように、透明電極51と透明電極52とは電気的に独立して駆動可能に構成されている。

【0036】液晶層70は、ネマチック液晶等、誘電異方性があつて複屈折率を有する液晶材料で構成されている。ここでは、正の誘電異方性を有するネマチック液晶材料、例えば、メルク社製の液晶材料B DH-B L 007を用いるものとする。液晶層の厚さは、入射光の十分な散乱が行え、かつ光量の減衰が少ない2μm～20μm程度であることが好ましい。

【0037】配向制御膜30は、本発明の配向制御膜に係り垂直配向膜31、水平配向膜32および金属層33とを備えている。垂直配向膜31と水平配向膜32とは交互に配置されて構成されている。

【0038】金属層33は、金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)、インジウム(In)、ガリウム-砒素(Ga-As)等、化学的・物理的に安定な金属により構成される。金属層33の膜厚は、硫黄化合物を自己集合化させて固定することであるため、金属層自体は極めて薄くてもよい。そのため、一般に20オングストローム以上の厚みがあればよい。

【0039】垂直配向膜31は、金属層33上に直鎖構造の単一の硫黄化合物を自己集合化させて形成されている。ここで、硫黄化合物とは、硫黄(S)を含む有機物のなかで、チオール(Thiol)官能基を1以上含む化合物またはジスルフィド結合(disulfide; S-S結合)を行う化合物の総称をいう。これら硫黄化合物は、溶液中または揮発条件の下で、金等の金属表面上に自発的に化学吸着し、2次元の結晶構造に近い単分子膜を形成する。この自発的な化学吸着によって作られる分子膜を自己集合化膜、自己組織化膜またはセルフアセンブリ(self assembly)膜とよび、本形態の配向制御膜30がこれに該当する。

【0040】硫黄化合物としては、チオール化合物が好ましい。ここで、チオール化合物とは、メルカプト基(-SH; mercapt group)を持つ有機化合物(R-SH; Rはアルキル基(alkyl group)等の炭化水素基)の総称をいう。チオール化合物の中でも、組成式がC<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>SH(nは自然数)で表わされる直鎖のアルカン(alkane)チオール、C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>SH(n、mは自然数)で表わされる弗素化アルカンチオールの化合物が特に好ましい。例えば、n=10、m=10の場合が挙げられる。垂直配向膜31の厚さは、硫黄化合物の分子量にもよるが、10～50オングストローム程度である。

【0041】水平配向膜32も、垂直配向膜31と同様、自己集合化膜として形成されている。水平配向膜を構成する硫黄化合物としては、直鎖構造の異なる複数種類の硫黄化合物、例えば、アルカンチオールC<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>SHで、nの数が異なる複数種類の直鎖のアルカンチオールの混合物が挙げられる。例えば、n=6としたアルカンチオールとn=16としたアルカンチオールの混合物である。

【0042】また、非直鎖構造の硫黄化合物、例えば、システィン (cysteine) に弗素鎖を導入した誘導体も好ましい。水平配向膜32の厚さは、硫黄化合物の分子量にもよるが、1.0～3.0オングストローム程度である。

【0043】垂直配向膜31や水平配向膜32は、入射光を十分に散乱せらる程度に互いに細分化されて交互に配置されるのが好ましい。この配置はストライプ状に交互に配置してもよいし、モザイク状、またはランダム状に交互配置させてもよい。例えば、各配向膜の基板面方向の単位幅 (図1のd参照) が  $1\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$  程度、製造コストと光散乱性を考慮すれば、好ましくは液晶層の厚みとほぼ同程度の  $4\text{ }\mu\text{m} \sim 15\text{ }\mu\text{m}$  程度が望ましい。

【0044】配向制御膜40 (水平配向膜42) は、ポリイミド、ポリビニルアルコール等、耐熱性・化学的安定性を有する高分子からなる各種樹脂を用いればよいが、公知のラビング処理をすればより水平配向性は向上する。なお、当該配向膜は液晶分子を配向させる機能を有すれば十分であるため、一酸化珪素を基板に斜めに蒸着して構成される斜方蒸着による配向膜や上記水平配向膜32と同じ構成の配向膜であってもよい。水平配向膜42の膜厚としては、液晶分子を配向せらる程度の厚さ、例えば、 $1.0 \sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$  程度設ければよい。

【0045】なお、透明電極膜20と金属層33との密着性を高めるために、ニッケル (N i)、クロム (C r)、タンタル (T a) のいずれか、あるいはそれらの合金 (N i-C r等) 等で構成される中間層を設けることは好ましい。中間層を設ければ、透明電極膜と金属層との結合力が増し、機械的な摩擦に対し、硫黄化合物層が剥離しにくくなる。

【0046】(作用) 本液晶表示装置1の垂直配向膜31は、図3に示すように、金属層33中の金 (A u) 原子に直鎖のアルカンチオールの硫黄原子 (S) が共有結合的に自己集積化して形成された二次元構造をなす。アルカンチオール分子は直鎖構造をなし、金属層の表面の法線に対し約1.6度乃至2.7度傾いて結合している。したがって、その角度でアルカンチオール分子に接する液晶分子も、その分子長軸が基板面に對してほぼ立った状態となる。つまり、垂直方向の配向性を備える。

【0047】一方、本形態の水平配向膜32は、図4に示すように、金属層に自己集合化した分子の凝集力が比較的弱く、固体化した垂直配向膜とは異なり、半流動性を呈する動きやすい膜として構成されている。したがって、反対側の水平配向膜42で水平に配向された液晶分子は、この硫黄化合物分子に垂直配向を受けることなく、基板面に對し平行に近い配向性を示す。

【0048】電圧無印加の状態では、液晶層70内で、上記の液晶分子の配向性の相違により、図1に示すように、垂直配向の液晶分子と水平配向の液晶分子との間に境界面73が生ずる。液晶材料は、複屈折率を有するの

で、境界面73の前後で異なる配向性で接する液晶分子層の間には屈折率の差が生ずる。例えば、前記B D H-B L 0 0 7の液晶材料では一方向の屈折率 (n 1) が1.82であり、他方向の屈折率 (n 2) が1.53であり、両者の複屈折性 ( $\Delta n$ ) は0.29になる。

【0049】このような構造において、透明電極膜間に電圧を印加したり印加しなかったり (無電圧  $V_0=0$  ボルトを印加) することで、表示が制御される。つまり、図2に示すように、無電圧  $V_0$  を印加した透明電極52の画素82では、液晶分子の配向性の差により、境界面73が生じている。このような屈折率に差がある境界面に入射光Lが入射すると、入射光Lは境界面73により屈折され、反射され、結果的に散乱される。散乱された入射光Lの一部L1が液晶表示装置1の前面、すなわち観察者側に戻されるため、観察者はこの画素82を白濁して表示されたものと認識する。更に、入射光Lのうち前方散乱光mは金属層33に達して、そこで反射され、再度、液晶層70を通過して後方散乱光pとなって観察者に達する。従って観察者には、この画素82はより明るい白色として表示される。この時、反射される後方散乱光pの強度は金属層33の反射率に依存することがわかるが、金属層33の厚みを薄くすれば該金属層33による反射を押さえて透過光qを増やすことができる。

【0050】一方、液晶分子に一定の駆動電圧  $V_1$  (例えば3V) が印加された透明電極51の画素81では、液晶層70の材料が正の誘電異方性を有するため、透明電極間に生じた電場により、すべての液晶分子が基板に略垂直な方向に一樣に配向する。このため、液晶層70の屈折率が光の入射方向に對して一樣となり、境界面73は消滅する。このような液晶層70に入射光Lが入射すると、入射光Lは屈折や反射されることなく金属層33に達する。ここで反射されその反射光rが液晶表示装置1の前面に戻って観察者に達するが、この光は液晶層70で散乱を受けていないため金属鏡面による反射光となり観察者には入射光方向の物体が映って見える。この場合、この物体が黒色体ならば画素81は黒表示となり表示コントラスト比は上がるが、白色体の場合には表示コントラスト比は下がってしまう。そこで、前述したように、金属層33の厚みを薄くすることにより、そこで反射を押さえ、透過光sを増して下部の光吸収層90で吸収させて、周囲の環境によらず良好な黒表示を得ることが可能になる。

【0051】このように本発明に於いては、金属層33の厚みを調節することにより、後方散乱光p、反射光rと透過光q、sの割合を最適化させる事ができ、反射表示の明るさを重視したい時は金属層33の厚みを厚くし、黒表示部の黒さを重視したい場合には金属層33の厚みを薄くすればよい。このように金属層33の厚みを調節することにより所望の表示外観をもった反射型液晶表示装置が実現できる。例として、金属層33として金

(A u) を用いた場合、黒表示を重視したい時には 50 オングストローム以下、反射の明るさを特に重視したい時には 100 オングストローム以上にすれば好ましい。従って、その中間の厚みでは両方のバランスをとった反射型液晶表示装置が実現できる。

【0052】なお、垂直配向膜 31 や水平配向膜 32 の幅を小さくすることで、散乱光の光量を増やす事ができより明るい反射型表示画像が提供できる。

【0053】(製造方法) 次に、本発明の液晶表示装置 1 の製造方法を、図 5 に基づいて説明する。

【0054】金属層形成工程(同図(a))： 透明電極膜 20 を設けた基板 10 上に金属層 33 を形成する。成膜は、真空スパッタリング法、湿式メッキ、真空蒸着法等、金属の薄膜を一定の厚さで均一に形成できる成膜法を種々に適用できる。この場合、該金属層 33 で表示用電極も兼ねさせる事ができ、この場合には、透明電極 20 を省いてもよいことは容易に理解できる。

【0055】なお、透明電極膜 20 と金属層 33 との密着性を高めるために両層の間に中間層を設ける場合は、中間層として Cr 等の材料を 20 ~ 300 オングストロームの厚さで真空スパッタリング法等により形成する。

【0056】垂直配向膜形成工程(同図(b))： 次に、直鎖のアルカンチオールまたはその沸点による誘導体のチオール化合物の溶液に、金属層を形成した基板を浸漬(immersion)することで、金属層 33 にチオール化合物を自己集合化させ、垂直配向膜 31 を形成する。

【0057】図 6 に基づいて、チオール化合物の自己集合化の原理を説明する。アルカンチオールは、同図(a)に示すように、頭の部分が直鎖のアルカン ( $C_nH_{2n+2}$ ) であり、尾の部分がメルカブト基で構成される。これをエタノール又は溶解性の良い有機溶媒に溶解して 0.1 ~ 1.0 mM の溶液にする。この溶液に、同図(b)のように金の膜を浸漬し、室温で 1 時間程度放置すると、チオール化合物が金の表面に自発的に集合してくる(同図(c))。そして、金の原子と硫黄原子とが共有結合的に結合し、金の表面に 2 次元的にチオール分子の単分子膜が形成される(同図(d))。

【0058】浸漬条件は、溶液のチオール化合物濃度が 1 mM で、溶液温度が常温から 50 °C 程度、浸漬時間が 5 分から 1 日とする。浸漬処理の間、チオール化合物層の形成を均一に行うべく、溶液の攪拌あるいは循環を行う。金属表面の清浄さえ保てば、チオール分子が自ら自己集合化し単分子膜を形成するため、厳格な条件管理が不要な工程である。浸漬が終了するころには、金の表面にだけ強固な付着性を有するチオール分子の単分子膜が形成される。金属以外の部分に付着したチオール分子は、とくに共有結合もしていないので、エチルアルコールによるリソス等、簡単な洗浄により除去される。このチオール分子は、基板面の法線に対して約 16 度乃至 27 度の角度で傾いて集合化するため、垂直配向膜 31 と

なる。

【0059】マスク工程(同図(c))： 垂直配向膜 31 が形成された基板に紫外線マスク 101 を施し、紫外線 102 を照射する。マスク 101 のピッチは、垂直配向膜領域間のピッチに対応する。ピッチを小さくすれば、白濁の程度を増すことができるが、マスク製造のコストも上がる。ピッチを大きくとれば、白濁の程度が下がるが、マスク製造のコストは減少する。液晶表示装置に要する白濁の程度と製造コストとの兼合いでピッチを定める。

【0060】紫外線 102 を照射すると、マスクのかかっていない垂直配向膜の領域で紫外線により分子膜が酸化させられ、スルホン化(sulfonation)させられる。

【0061】除去工程(同図(d))： 紫外線 102 を照射した基板を純水で洗浄し、照射部分のチオール化合物を除去する。紫外線の照射によりスルホン化させられたチオール化合物は水に溶け易くなる。一方、紫外線が照射されていない部分では、チオール化合物の硫黄と金属層の金とは強固に結合している。このため、純水で洗浄することで、紫外線照射部分のチオール化合物をきれいに取り除け、金属層 33 を露出させることができる。

【0062】水平配向膜形成工程(同図(e))： 次に、直鎖構造の異なるアルカンチオールの混合溶液、またはシスティンの沸点鎖が付いたの誘導体等分岐構造を有する化合物の溶液に、除去工程を経た基板 10 を浸漬する。垂直配向膜が除去された部分では、金属層 33 が露出しているので、この金属層に化合物分子が自己集積化し、再び二次元薄膜を形成する。一方、垂直配向膜が除去されず残っている領域では新たな自己集合化は生じない。再び自己集積化させられた硫黄化合物は、分子間の凝縮力が弱く、半流動性のある柔軟な動き易い膜となる。このため、この領域では液晶分子を配向させる力が弱く、水平配向膜 32 となる。

【0063】液晶材料封入工程(同図(f))： 透明電極膜 50 を画素ごとに設け、さらに配向制御膜 40 (水平配向膜 42) を形成した基板 60 を製造する。そして、この基板 60 と工程(a)~(e)により配向制御膜を形成した基板 10 とを配向制御膜を向かい合わせて固定し、液晶材料を両基板の間に封入する。これらは公知の液晶表示装置の製造方法によるものとする。配向制御膜 40 は、透明電極膜を形成した基板 60 に樹脂等をロールコート法、スピンドルコート法またはオフセット印刷法等用いて一様にコートし、熱処理を施すことにより形成される。配向制御膜の表面はラビング処理等の配向処理を行えば更に水平配向力が向上する。

【0064】上述したように、本実施形態 1 によれば、従来のポリイミド/ラビング処理等公知の方法以外の方法で配向制御膜を提供できる。そして、従来の高分子分散型(PDLC)液晶表示装置のように液晶材と高分子樹脂材との混合物を用いることなく液晶材のみで電圧

無印加時に光散乱状態（白濁状態）を実現できる。

【0065】従って、駆動電圧は、従来のT N型液晶表示装置とほぼ同じ電圧（約3ボルトから5ボルト）で表示動作させることができるために消費電力も低減させることができる。

【0066】また、本発明によれば、従来の高分子分散型（P D L C）液晶表示装置と異なり液晶層に高分子樹脂材を混入させていないため、電圧印加画素の透明性は更に向上し、よりスッキリした黒表示が得られるため、より高い表示コントラスト比が実現できる。従来の高分子分散型液晶表示装置に於いては、電圧印加時でも、液晶分子の屈折率と高分子樹脂材の屈折率とをすべての入射光方向で一致させることは不可能で、多少の光散乱性が残ってしまい、スッキリした黒表示が得られず、表示コントラスト比を落としていた。

【0067】また、本発明によれば、金属層33の厚みを調節することにより、明るさと表示コントラスト比のバランスを取った所望の反射型液晶表示装置が実現できる。このように、本発明によれば、垂直配向膜と水平配向膜の各領域の大きさを調節することにより、光散乱性、光透過性及び表示コントラスト比を従来より向上させた後方散乱度の高い反射型液晶表示装置を提供できる。

【0068】また、本発明によれば、チオール化合物の自己集積化した分子膜は、従来の配向膜より磨耗に強く、また、溶液に浸漬するだけで強固な単分子膜を形成できるので、容易かつ安価に製造することのできる配向制御膜を備えた液晶表示装置およびその製造方法を提供できる。

【0069】<実施形態2>本発明の実施形態2は、上記実施形態1とは異なる配向性を備えた液晶表示装置に関する。

【0070】図7に、実施形態2の液晶表示装置の構造を説明する一部断面図を示す。同図に示すように、本実施形態2の液晶表示装置2は、基板10および基板60の間に、液晶層70を備えて構成されている。

【0071】本実施形態2と前記実施形態1との構成上の相違点は、実施形態1の液晶表示装置1では配向制御膜40として水平配向膜42を備えていたのに対し、本液晶表示装置2では、垂直配向膜41を備えている点である。その他の構成は、実施形態1と同様なので、説明を省略する。液晶層70の材料も、実施形態1と同じく電界が印加されると基板面に垂直に配向する誘電異方性を備えている。垂直配向膜41の材料には、例えば、日本合成ゴム社製のJ A L S-204が用いられる。

【0072】（作用）本液晶表示装置2の垂直配向膜31や水平配向膜32も、実施形態1と同様に、垂直方向の配向性および水平方向の配向性を備える。

【0073】一方、本液晶表示装置2の配向制御膜40は、垂直配向膜41であるため、当該配向膜に接する液

晶分子を垂直方向に配向させる。このため、垂直配向膜31から垂直配向膜41にかけて一様に液晶分子が配向するが、水平配向膜32の付近の液晶分子の配向性は、垂直配向膜41付近の液晶分子の配向性と異なる。

【0074】したがって、電圧無印加の状態では、液晶層70内で、上記の液晶分子の配向性の相違により、図7に示すように、垂直配向の液晶分子と水平配向の液晶分子との間に境界面73が生ずる。液晶材料は、複屈折率を有するので、境界面73の前後で異なる配向性で接する液晶分子層の間には屈折率の差が生ずる。

【0075】このような構造において、透明電極膜間に電圧を印加したり印加しなかったり（無電圧V0=0ボルトを印加）することで、表示が制御される。つまり、図8に示すように、無電圧V0を印加した透明電極52の画素82では、液晶分子の配向性の差により、境界面73が生じている。このような屈折率に差がある境界面に入射光しが入射すると、入射光Lは境界面73により屈折され、反射され、結果的に散乱される。

【0076】一方、液晶分子に一定の駆動電圧V1（例えば3V）が印加された透明電極51の画素81では、液晶層70の材料が正の誘電異方性を有するため、透明電極間に生じた電場により、すべての液晶分子が基板に略垂直な方向に一様に配向する。このため、液晶層70の屈折率が光の入射方向に対して一様となり、境界面73は消滅する。このような液晶層70に入射光しが入射すると、入射光Lは屈折や散乱されることなくそのまま透過する。このように電圧印加の有無により、光散乱状態と透明状態とが切り替えられるため、前述した実施形態1と同様に金属層33の厚みを調節することにより、明るい白表示と光散乱がなくスッキリした黒表示とを両立させる反射型液晶表示装置が得られる。

【0077】以上の原理から判るように、電圧の印加の有無を制御することにより、表示または非表示を制御できる。

【0078】（製造方法）本発明の液晶表示装置2の製造方法は、上記実施形態1と同様の工程による。ただし、基板60に設ける配向制御膜40を垂直配向膜41とする。垂直配向膜41は従来方法と同様に、垂直配向力を有するポリイミド膜、例えば、日本合成ゴム社製のJ A L S-402を用いれば所望の垂直配向膜が得られる。

【0079】以上述べたように、本実施形態2によれば、配向制御膜の配向方向を実施形態1と異ならせた場合にも、従来の高分子分散型（P D L C）液晶表示装置のような液晶材と高分子樹脂材との混合物を用いることなく、液晶分子の配向性を制御することにより、液晶材のみで入射光を散乱させうる液晶表示装置を提供できる。従って、T N型液晶表示装置とほぼ同じ電圧（約3ボルトから5ボルト）で表示動作させる事ができるため、消費電力も低減させることができる。

【0080】また、前記実施形態1と同様に、従来の高分子分散型(PDLC)液晶表示装置に比べて、電圧印加画素の透明性が増し、スッキリした黒表示が得られ表示コントラスト比も向上する。

【0081】このように、本実施形態2に於いても、水平配向膜と垂直配向膜の各領域の大きさを調節することにより光散乱性が制御でき、低電圧、低電力駆動で明るさと表示コントラスト比の向上が実現できる。

【0082】さらに、チオール化合物の自己集積化した分子膜は、従来の配向膜より磨耗に強く、安定である。また、溶液に浸漬するだけで強固な単分子膜を形成できるので、配向制御膜を容易かつ安価に製造することができる。

【0083】〈実施形態3〉本発明の実施形態3は、従来の高分子分散型(PDLC)液晶表示装置に本発明に基づく微小な垂直／水平配向制御を加えて、駆動電圧、消費電力を上げることなく光散乱性を向上させ、より明るい反射型液晶表示装置を提供するものである。

【0084】図9に、実施形態3の液晶表示装置3の構造を説明する一部断面図を示す。本実施形態3の液晶表示装置3は基板10及び基板60の間に液晶層100を備えて構成されている。

【0085】本実施形態3と前実施形態1との構成上の相違点は、実施形態1の液晶表示装置1では液晶層70として液晶材料のみを使用していたのに対して、本実施形態3では、液晶層100として液晶材料101と高分子樹脂材料102との混合材料を使用している点である。その他の構成は実施形態1と同様なので説明を省略する。

【0086】液晶層100の形成方法は従来の高分子分散型(PDLC)液晶表示装置と同様、低分子の樹脂材料と液晶材料との混合物を2枚の基板10、60の間に注入した後、紫外線等の光線を照射することにより、上記低分子樹脂材料を架橋反応させて高分子樹脂化(ポリマー化)して液晶材料中に分離・析出させる。ここで、あらかじめ高分子樹脂材料の屈折率(np)と複屈折率を示す液晶材料の2つの屈折率(n1、n2、n1>n2)の一方(ここではn2とする)とが略一致(np=n2)するようあらかじめ材料を選定しておく。

【0087】(作用)電圧無印加領域82では、入射光Lは液晶層100内で、前述と同様、垂直配向領域と水平配向領域の境界面73で光散乱を受け、後方散乱光tとなって観察者に達する。これに加えて、本実施形態3では、液晶材料101と高分子材料102との界面に於いても光散乱を受け後方散乱光tとなって観察者方向に戻される。これは液晶分子が基板10、60面に対して水平方向に向いている成分が多く屈折率がn1に近くなる。よって、高分子樹脂材料102の屈折率(np)と異なり(np≠n1)、界面で光散乱されるためである。

【0088】このように電圧無印加の状態では、前述し

た実施形態1、2に比べて、後方散乱光tも加わってより強い光散乱状態が得られる。さらに従来の高分子分散型液晶表示装置に比べても、高分子樹脂の混合量を増やす事なく、従って駆動電圧を上げる事なくより強い光散乱状態が可能となる事がわかる。

【0089】一方、電圧印加領域81では、液晶分子が一様に基板10、60面に略垂直に配向するため液晶内の配向境界面73が消え、これによる入射光Lの光散乱はない。さらにこの状態に於いては、液晶の屈折率はn

10 2となり、高分子樹脂材料102の屈折率(np)と略一致(np=n2)するため、やはり液晶材料と高分子樹脂材料との界面でも入射光Lの光散乱はない。従って、電圧印加領域81では、入射光Lは殆ど光散乱を受けずに透明状態となる。

【0090】このようにして、電圧印加の有無により、より強い光散乱状態と透明状態とが切り替えられるため、前述した実施形態1と同様に、金属層33の厚みを調節することにより、さらに明るい白表示と黒表示とが両立した反射型液晶表示装置が可能となる。

20 【0091】以上、本実施形態3に於いても、従来の高分子分散型(PDLC)液晶表示装置と同じ駆動電圧、消費電力を維持しながらより強い光散乱が得られるため、より明るく、表示コントラスト比の高い反射型液晶表示装置が実現できる。また、前記実施形態1、2に比べても更に光散乱強度が増して、より明るい反射型表示画像が得られる。

【0092】〈実施形態4〉図10に、実施形態4の液晶表示装置の構造を説明する一部断面図を示す。同図に示すように、本実施形態4の液晶表示装置4は、基板10および基板60の間に液晶層70を備えて構成されている。

30 【0093】本実施形態4と前記実施形態1との構成上の相違点は、実施形態1では金属層33が基板10のほぼ全面に一様に形成されていたのに対して、本液晶表示装置4では、多数の微少領域に分割されて部分的に形成されている点である。

【0094】その他の構成は前記実施形態1と同様なので説明を省略する。

(作用)本液晶表示装置4に於いて、部分的に形成された金属層33の上部には前記実施形態1と同様の方法により液晶分子に垂直配向性を与えるチオール化合物が形成されている。一方、金属層33のない部分では透明電極膜20が剥き出している。通常、酸化インジウム、酸化錫等からなる透明電極膜20は、液晶分子を透明電極膜20に平行に並べる性質を有する。従って、前記実施形態1と同様、基板10面上では、液晶分子が基板10面に対して垂直に配向している領域と水平に配向している領域とが微小領域毎に多数混在している。

【0095】このような構造において、透明電極間に電圧を印加したり、しなかったりする事で表示が制御され

50

る。つまり図10に示すように、電圧を印加しない領域82では液晶分子の配向の向きの違いによる境界面73が生じている。このような屈折率の差のある境界面に入射光Lが入射すると、前述したように、入射光Lは境界面73で散乱される。散乱された入射光Lの一部は後方散乱光となって液晶表示装置4の前面、すなわち観察者側に戻されるため、観察者には、この画素82は白渦つまり白色表示部として認識される。さらに前方散乱光mの一部は金属層33で反射されて反射光pとなってやはり液晶表示装置4の前面に戻される。従って、観察者にはいっそう明るい白色表示として認識される。

【0096】金属層33に達しなかった前方散乱光mは透明電極膜20及び基板10を通過して透過光uとなって光吸収層90に達し、そこで吸収される。

【0097】一方、液晶分子に一定の駆動電圧V1（例えば3ボルト）が印加された画素81では、液晶層70の液晶材料が正の誘電異方性を有するため透明電極間に生じた電場により、すべての液晶分子が基板10面に略垂直な方向に一様に配向する。このため液晶層70中の屈折率の境界面73は消滅する。よって、画素81では入射光Lは散乱されることなくそのまま液晶層70を透過し、金属層33に達した光はそこで反射され反射光rとなって観察者に達する。従って、観察者には入射光Lの方向の物体が反射して見えることになる。入射光Lのうち金属層33に達しなかった光vは透明電極膜20と基板10とを透過して光吸収層90に達しそこで吸収される。本実施形態4では、入射光を反射させる金属層33が部分的に形成されているため反射光rの量は前実施形態1よりも半減し、より黒い表示が得られ表示コントラスト比も向上する。更に、前実施形態1と同様に金属層33の厚みを薄くすれば、該金属層33の反射率も低下するため、更に黒表示の品位が上がり、入射光Lの方向の物体によらず安定した黒表示がえられ表示コントラスト比も向上する。

【0098】以上のように、本実施形態4に於いても、従来の高分子分散型（PDL C）液晶表示装置と同様に電圧印加の有無により光散乱状態と透過状態とを切り替えて表示機能を発現させることができるが、本実施形態では、従来のように高分子樹脂を混合していないため、従来技術に比べて低電圧（約3～5ボルト）で表示駆動できるとともに、電圧印加時の光散乱度が低いためスッキリした黒表示が得られ表示コントラスト比も向上できる。

【0099】また前述したように、前実施形態1に比べ、金属層33の面積も半減し、これに金属層33の厚みを薄くすれば観察者の正反射方向の物体によらずに安定した黒表示が実現でき、特に使用環境が変わりやすい携帯型機器用の液晶表示装置には有効である。

【0100】本実施形態4に於いては、液晶層70に正の誘電異方性を持つ液晶材料のみを使用したが、前実

形態3と同様に、これに高分子樹脂材料を加えれば、さらに光散乱度が増し、より明るい反射型液晶表示装置の実現に有効となる。

【0101】（製造方法）次に、本実施形態4の液晶表示装置4の製造方法を図11を用いて説明する。本実施形態4の構造上の特徴は、金属層33が多数の分割された微少領域をもって部分的に形成されている事にある。従って、この金属層33の形成工程以外の工程（チオール化合物の自己集合化による成膜工程、および液晶表示セル作成工程）については前述した実施形態1の製造方法と同一と考えてよい。

【0102】金属層形成工程（図11（a））：透明電極膜20を有する基板10上に金属層33を成膜する。成膜法は、真空スパッタリング法、湿式メッキ法、真空蒸着法等、金属の薄膜を一定の厚さで均一に成膜できる種々の方法が適用できる。膜厚は、金属層の反射率およびチオール化合物の密着性を考慮して任意に決められるが、20～3000オングストロームの範囲であればよい。なお透明電極膜20と金属層33との密着性を高めるために両層の間にクロム等の中間層を挟んでも良い。

【0103】フォトレジスト工程（図11（b））：前記金属層33上にロールコート法、スピンドルコート法等によりフォトレジスト材を一様にコートした後、約80℃で一時間乾燥させてフォトレジスト膜34を得る。

【0104】露光工程（図11（c））：金属層として残すべき所をパターン化したマスク35を基板10の上面に配し紫外線光等で露光する。

【0105】現像、エッチング、レジスト剥離工程（図11（d））：露光されなかった部分のフォトレジスト膜を現像液で除去した後、該除去された部分の金属層をエッチング液で除去し、更に残っている露光されたフォトレジスト膜を溶剤で溶解除去し、多数の微少領域として部分的に残された金属層33を有する基板10を得る。

【0106】垂直配向膜形成工程（図11（e））：次に、直鎖のアルカンチオールまたはその沸点による誘導体のチオール化合物を含む溶液中に、上記部分的に金属層を形成した基板10を浸漬することで金属層33上のみにチオール化合物を自己集合化させて部分的に垂直配向膜31を形成する。

【0107】これ以降の工程、液晶表示セルの組み立て、液晶注入工程等は前述した実施形態1と同様である。

【0108】以上のように、本発明に基づく部分的に形成された金属層33とその上に形成された垂直配向膜が安定的、かつ信頼性の高い膜として形成できる。

【0109】<その他の変形例>本発明は上記各実施形態によらず種々に変形して適用が可能である。

【0110】例えば、実施形態1では、一方の基板のみ

に垂直配向膜と水平配向膜とが混在した配向制御膜を設けたが、他方の基板にも同様の垂直配向膜と水平配向膜とが混在した配向制御膜を対向させて設けてもよい。このとき、同一の配向領域が互いに向き合うように配列してもよいし、配向領域をずらして境界面が互いに噛み合うように配列してもよい。

【0111】また、配向制御膜の配向領域の幅(図1のd参照)は垂直配向膜と水平配向膜とで異ならせてよい。

【0112】また、上記実施形態では液晶層を单一の組成で構成したが、染料分子を混入させてもよい。染料分子が液晶層に混入されると、電圧無印加時には、液晶分子の配向性にそって染料分子があらゆる方向を向くので、光の散乱性と吸収性がよくなる。一方、電圧印加時には、液晶分子の配向性の境界面がなくなり染料分子も配向性も揃うので、光の散乱や吸収が殆どなされない。したがって、染料分子を混入させることにより、コントラスト比が高い液晶表示装置を提供できる。また、光の射出側の基板に原色のカラーフィルタを設けることにより、カラー用液晶表示装置を提供できる。例えば、赤、緑および青の3原色のカラーフィルターを設けることにより、赤色のピクセル、緑色のピクセルおよび青色のピクセルを構成し、これらによりカラー表示用の画素を構成できる。

【0113】また、本発明に基づく、金属層を下地に用いその上面にチオール分子を自己集合化により形成させ、該チオール化合物の性質により液晶分子に水平配向および垂直配向性を与える方法は、既存の各種表示モードの液晶表示装置、例えば、TN(Twisted Nematic)型液晶表示装置、VA(Vertically Aligned)型液晶表示装置、IPS(In-Plane Switching)型液晶表示装置、STN(Super-Twisted Nematic)型液晶表示装置、その他、液晶分子を基板面に対して垂直もしくは水平に配向させる全てのモードの液晶表示装置に適用可能で、均一で高い信頼性をもつ液晶分子配向方法として特に有用である。

#### 【0114】

【発明の効果】本発明によれば、従来とは異なる配向制御膜を備えた液晶表示装置を提供できる。

【0115】すなわち、本発明は、従来の高分子分散型液晶表示装置のように液晶と高分子樹脂の混合物構造を用いることがないので、駆動電圧が比較的低い反射型液晶表示装置を提供できる。

【0116】また、本発明によれば、混合構造による光の減衰がないので、光散乱性、光透過性およびコントラスト比を従来より向上させた後方散乱度の高い反射型液

晶表示装置を提供できる。

【0117】また、本発明によれば、液晶と高分子樹脂の混合構造を用いた場合に於いても、駆動電圧を上げずに光散乱強度を増す事ができ明るい反射型液晶表示装置が提供できる。

【0118】また、本発明によれば、金属膜に一部反射性をもたせて、更に明るい反射型液晶表示装置が提供できる。

【0119】また、本発明によれば、従来の配向膜より磨耗に強く、容易かつ安価に製造することのできる配向制御膜を備えた液晶表示装置およびその製造方法を提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明(実施形態1)の液晶表示装置の構造を示す一部断面図である。

【図2】本発明(実施形態1)の液晶表示装置の動作原理図である。

【図3】本発明の垂直配向膜の硫黄原子と金属層の金原子との結合のあり方を説明する模式図である。

【図4】本発明の水平配向膜の硫黄原子と金属層の金原子との結合のあり方を説明する模式図である。

【図5】本発明の液晶表示装置の製造方法を説明する製造工程断面図である。

【図6】本発明の配向制御膜のチオール分子の自己集積化を説明する図である。

【図7】本発明(実施形態2)の液晶表示装置の構造を示す一部断面図である。

【図8】本発明(実施形態2)の液晶表示装置の動作原理図である。

【図9】本発明(実施形態3)の液晶表示装置の構造および動作を説明する一部断面図である。

【図10】本発明(実施形態4)の液晶表示装置の構造および動作を説明する一部断面図である。

【図11】本発明(実施形態4)の液晶表示装置に用いる基板の製造方法を説明する製造工程断面図である。

#### 【符号の説明】

1、2、3、4…反射型液晶表示装置

10、60…基板

20、50、51、52…透明電極(膜)

30、40…配向制御膜

31、41…垂直配向膜

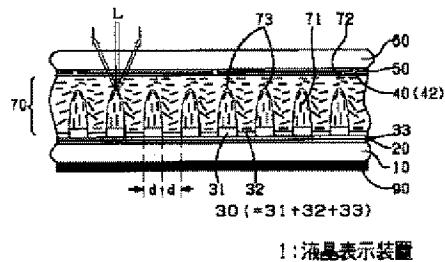
32、42…水平配向膜

70…液晶層

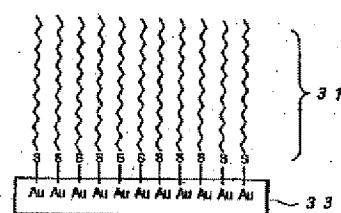
71、72…液晶分子

73…配向方向の異なる液晶分子の境界面

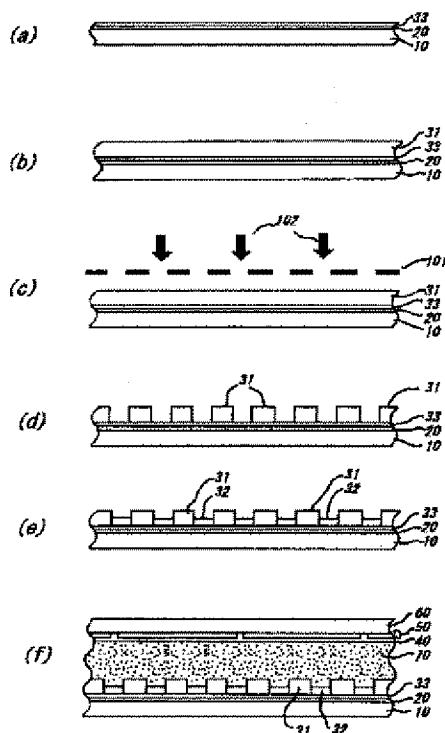
【図1】



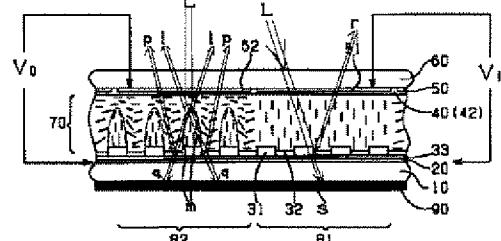
【図3】



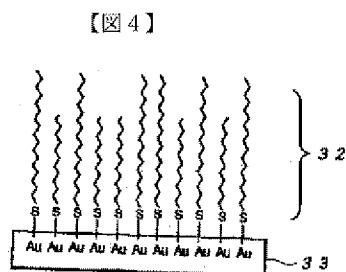
【図5】



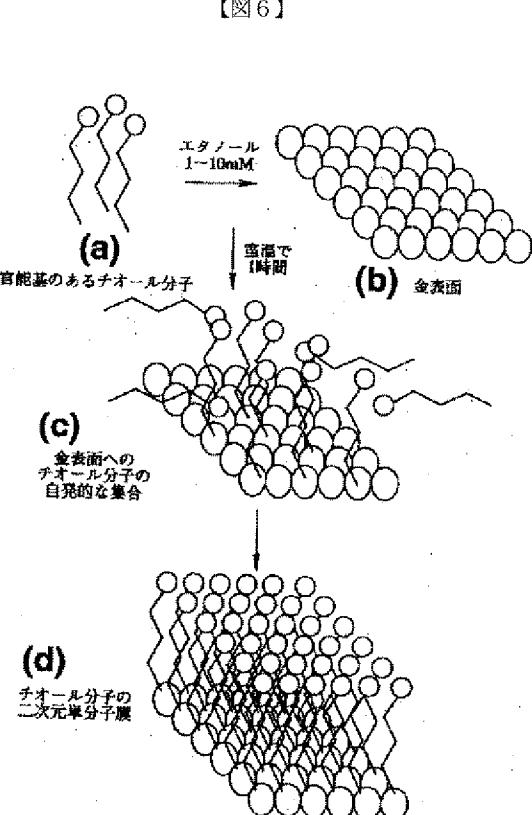
【図2】



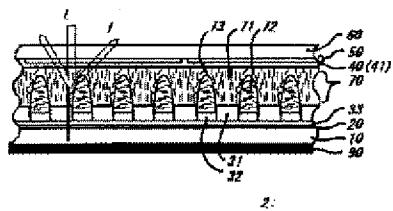
【図3】



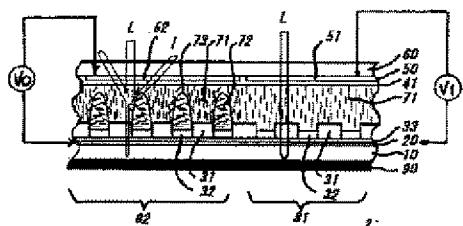
【図4】



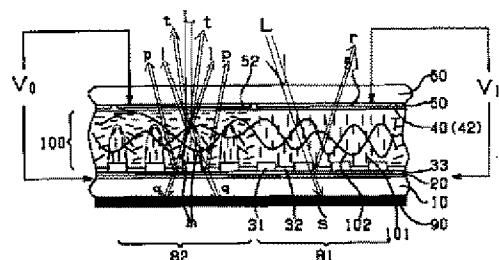
【図7】



【図8】

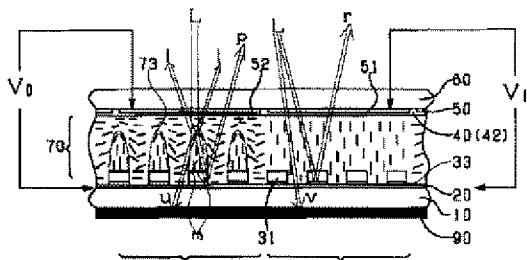


【図9】



3: 液晶表示装置

【図10】



4: 液晶表示装置

【図11】

